

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. November 2004 (04.11.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/093543 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **A01N 43/80 //**  
(A01N 43/80, 31:08)

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP2004/003911**

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. April 2004 (14.04.2004)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:  
103 18 366.3 23. April 2003 (23.04.2003) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **BAYER CHEMICALS AG [DE/DE]; 51368 Le-**  
**verkusen (DE).**

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WACHTLER, Pe-**  
**ter [DE/DE]; Scheiblerstr. 85, 47800 Krefeld (DE).**  
**KUGLER, Martin [DE/DE]; Am Kloster 47, 42799**  
**Leichlingen (DE).**

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER CHEMICALS AG;**  
**Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen**  
**(DE).**

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): **AE, AG, AL,**  
**AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,**  
**CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,**  
**FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,**  
**KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,**  
**MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,**  
**PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,**  
**TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,**  
**ZW.**

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): **ARIPO (BW,**  
**GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,**  
**ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,**  
**TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,**  
**EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,**  
**RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,**  
**GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).**

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **MICROBICIDAL AGENTS**

(54) Bezeichnung: **MIKROBIZIDE MITTEL**

(57) Abstract: The invention relates to antimicrobial, synergistically effective mixtures of p-chloro-m-cresol (CMC) or the sodium  
or potassium salt thereof and 2-methyl-2H-isothiazolo-3-one (MIT).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft antrimikrobielle, synergistisch wirksame Mischungen aus p-Chlor-m-kresol (CMK)  
bzw. dessen Natrium- oder Kaliumsalz und 2-Methyl-2H-isothiazol-3-on (MIT).

WO 2004/093543 A1

JC20 Rec'd PCT/PTO 1 1 OCT 2005

Mikrobizide Mittel

5 Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind neue Mischungen enthaltend p-Chlor-m-kresol (CMK) und 2-Methyl-2H-isothiazol-3-on (MIT), Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zum Schutz technischer Materialien und Produkte vor Befall und Zerstörung durch Mikroorganismen, sowie mikrobizide Mittel auf Basis dieser neuen Mischungen.

10 p-Chlor-m-kresol (CMK) bzw. dessen Natrium- oder Kaliumsalz sind seit langem in der Praxis verwendete Wirkstoffe zur Herstellung mikrobizid wirksamer Formulierungen und von Desinfektionsmitteln. Diese Wirkstoffe verfügen grundsätz-  
15 sätzlich über eine breite antimikrobielle Wirkung gegen Mikroorganismen wie Bakterien, Pilze oder Hefen und zeichnen sich vorteilhaft durch eine gute chemische und thermische Stabilität aus. Allerdings ist die Wirkhöhe in manchen Anwendungen aufgrund der relativ hohen Lipophilie von CMK nicht immer zufriedenstellend und  
20 infolgedessen können die erforderlichen Einsatzkonzentration in einem unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten ungünstigen Bereich liegen.

20 2-Methyl-2H-isothiazol-3-on (MIT) ist ein Biozidwirkstoff mit einer ausgeprägten antibakteriellen Wirkung und einer für viele technische Anwendungen ausreichenden chemischen und thermischen Stabilität. Wegen des begrenzten Wirkspektrums (vorzugsweise Bakterien) und der nicht immer zufriedenstellenden Wirkgeschwin-  
25 digkeit dieses Wirkstoffs werden allerdings die Praxisanforderungen an ein voll umfänglich einsetzbares Biozidprodukt nicht erfüllt.

Überraschenderweise wurden nun neue Mischungen auf Basis von p-Chlor-m-kresol und/oder dessen Natrium- oder Kaliumsalz (CMK) und 2-Methyl-2H-isothiazol-3-on (MIT) gefunden, die die Nachteile der jeweiligen Einzelkomponenten in vorteilhafter  
30 Weise überwinden und somit zu einer Verbesserung des Standes der Technik beitragen.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher Mischungen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie p-Chlor-m-kresol (CMK) und/oder dessen Natrium- oder Kaliumsalz und 2-Methyl-2H-isothiazol-3-on (MIT) als wirksame Komponenten enthalten.

5

Die erfindungsgemäßen Mischungen weisen eine starke Wirkung gegen Mikroorganismen auf und können zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch Mikroorganismen eingesetzt werden.

10

Darüber hinaus zeichnen sich die erfindungsgemäßen Mischungen überraschend dadurch aus, dass sie in spezifischen Mischungsverhältnissen eine unerwartet hohe, synergistische Wirkungssteigerung aufweisen. Daraus folgt, dass die zum Schutz technischer Produkte im Falle der erfindungsgemäßen Mischungen benötigten Einsatzkonzentrationen, verglichen mit den nötigen Konzentrationen im Falle der

15

jeweiligen Einzelwirkstoffe, herabgesetzt werden können. Dies ist unter ökonomischen, ökologischen und anwendungstechnischen Gesichtspunkten ausgesprochen vorteilhaft und stellt einen Beitrag zur Erhöhung der Konservierungsqualität dar.

20

Bevorzugt können mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen funktionelle Flüssigkeiten und wasserhaltige technische Produkte, die anfällig sind gegen den Befall durch Mikroorganismen, konserviert werden.

25

Beispielhaft, jedoch ohne zu limitieren, sei die Verwendung in folgenden technischen Materialien und Produkten genannt:

30

- Bauchemische Produkte wie Betonadditive beispielsweise auf Basis von Melasse, Ligninsulfonaten oder Polyacrylaten, Bitumenemulsionen oder Fugendichtungsmassen
- Druckverdickungsmittel auf Basis natürlicher Rohstoffe wie Alginaten, Guarmehlen, Gummiarabicum, Mais-, Weizen- oder Reisstärken
- Hilfsmittel für die Leder-, Textil- oder fotochemische Industrie

- 3 -

- Kühlschmierstoffkonzentrate und/oder deren wässrige Emulsionen oder Verdünnungen zur Metallverarbeitung auf Basis von Mineralöl-haltigen, halbsynthetischen oder synthetischen Konzentraten
- Leime und Klebstoffe auf Basis der bekannten tierischen, pflanzlichen oder synthetischen Rohstoffe
- Polymerdispersionen auf Basis von z.B. Polyacrylat, Polystrolacrylat, Styrol-butadien, Polyvinylacetat u.a.
- Stärke-lösungen oder -slurrys oder andere auf Basis von Stärke hergestellte Produkte wie z.B. Druckverdicker oder Tapetenkleister
- Slurrys anderer Rohstoffe wie Farbpigmente (z.B. Eisenoxidpigmente, Rußpigmente, Titandioxidpigmente) oder Slurrys von Füllstoffen und Streichpigmenten wie Kaolin, Calciumcarbonat oder Talkum
- Vor- und Zwischenprodukte der chemischen Industrie, z.B. bei der Farbstoffproduktion und -lagerung.
- Tinten oder Tuschen
- Wachs- und Tonemulsionen

Die erfindungsgemäßen Mischungen können zusätzlich einen oder mehrere andere biozide Wirkstoffe enthalten oder mit diesen durch separate Zugabe in die zu schützenden Produkte kombiniert werden. Als bevorzugte Mischungspartner seien die folgenden Verbindungen genannt:

1,2-Benzisothiazol-3(2H)-on  
Butyl-, ethyl-,methyl-,propyl-paraben  
1,2-Dibromo-2,4-dicyanobutan (Tektamer 38)  
2,2-Dibromo-3-nitrilopropionamid (DBNPA)  
2-Bromo-2-nitropropan-1,3-diol (Bronopol)  
5-Chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-on / 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (CMIT/MIT)  
Benzalkoniumchlorid  
Benzylalkohol  
Borsäure

- 4 -

- Bromochlorodimethylhydantoin  
Cetylpyridiniumchlorid  
Diazolidinylharnstoff  
Dichlorbenzylalkohol  
5 Di-decyl-di-methyl-ammoniumchlorid  
Dimethylolharnstoff  
Ethylenglykolhemiformal  
Ethylenglykol-bis-hemiformal  
Formaldehyd  
10 Imidazolidinylharnstoff  
Iodpropargylbutylcarbammat (IPBC)  
Methylen-bis-thiocyanat  
3,3-Dimethylol-5,5-dimethylhydantoin  
N-Methylolharnstoff  
15 2-n-Octylisothiazolin-3-on (OIT)  
Phenoxyethanol  
Phenyl-ethyl-alkohol  
o-Phenyl-phenol (OPP)  
Poly(hexamethylenebiguanide) hydrochloride  
20 Tetramethylolacetylendiharnstoff (TMAD)  
Trimethylen-2-methylisothiazolinon-3-on (Promexal).

Die Mengen an p-Chlor-m-kresol (CMK) und/oder dessen Natrium- oder Kaliumsalz und 2-Methyl-2H-isothiazol-3-on (MIT) in den erfindungsgemäßen Mischungen  
25 können über einen weiten Bereich variieren. In solchen Mischungen mit breiter antimikrobieller Wirkung, die zum Schutz funktioneller Flüssigkeiten und wasserhaltiger technischer Produkte dienen, liegt das Verhältnis p-Chlor-m-kresol (CMK) bzw. dessen Natrium- oder Kaliumsalz zu 2-Methyl-2H-isothiazol-3-on (MIT) normalerweise im Gewichtsverhältnis von 100:1 bis 1:100, bevorzugt 50:1 bis 1:50, besonders  
30 bevorzugt 10:1 bis 1:10.

Die erfindungsgemäßen Mischungen werden im Materialschutz zum Schutz technischer Materialien, insbesondere zum Schutz von wässrigen funktionellen Flüssigkeiten und wasserhaltigen technischen Produkten verwendet.

- 5 Sie sind wirksam gegen Mikroorganismen der verschiedensten Art, wie z.B. Bakterien, Schimmelpilze, Hefen sowie Schleimorganismen.

Beispielhaft, jedoch ohne zu limitieren seien die folgenden Arten genannt:

10 **Bakterien:**

Alcaligenes wie *Alcaligenes faecalis*, Bacillus wie *Bacillus subtilis*, Escherichia wie *Escherichia coli*, Proteus wie *Proteus vulgaris*, Pseudomonas wie *Pseudomonas aeruginosa* oder *Pseudomonas fluorescens*, Staphylococcus wie *Staphylococcus aureus*.

15

**Hefen:**

Candida wie *Candida albicans*, Geotrichum wie *Geotrichum candidum*, Rhodotorula wie *Rhodotorula rubra*, Saccharomyces wie *Saccharomyces cerevisiae*.

20 **Pilze:**

Alternaria wie *Alternaria tenuis*, Aspergillus wie *Aspergillus niger*, Chaetomium wie *Chaetomium globosum*, Fusarium wie *Fusarium solani*, Lentinus wie *Lentinus tigrinus*, Paecilomyces wie *Paecilomyces variotti*, Penicillium wie *Penicillium glaucum*.

25

Die erfindungsgemäßen Mischungen können hergestellt werden, indem man die Einzelkomponenten, gegebenenfalls unter Zugabe eines oder mehrerer Lösungsmittel und gegebenenfalls weiterer antimikrobiell wirksame Verbindungen miteinander vermischt.

30

Die Applikation der erfindungsgemäßen Mischungen kann, in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften, entweder separat in Form einer Zudosierung der Einzelwirkstoffe erfolgen, wobei je nach vorliegendem Konservierungsproblem eine individuelle Einstellung des Konzen-  
5 trationsverhältnisses vorgenommen werden kann, oder es kann die Zudosierung einer fertigen Wirkstoffmischung erfolgen. Hierzu kann die erfindungsgemäße Mischung zuvor in eine übliche Formulierung wie z.B. in eine Lösung, Emulsion, Suspension, ein Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole und Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen, überführt werden.

10

Diese Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der erfindungsgemäßen Mischung oder darin enthaltenen Einzelwirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter  
15 Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfs- lösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen infrage: Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und  
20 Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclo- hexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, N-Methyl-pyrrolidon oder Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie  
25 Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen infrage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Ton- erden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen infrage: z.B. gebrochene und  
30 fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie

Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen infrage: z.B. nicht ionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl polyglykoether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Ligninsulfitablaugen oder Polyacrylate.

Es können in den Formulierungen Haftmittel und Verdicker wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, natürliche und synthetische, pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin mikrobizide Mittel auf Basis der erfindungsgemäßen Mischungen, enthaltend mindestens ein Lösungsmittel oder Verdünnungsmittel sowie gegebenenfalls Verarbeitungshilfsmittel und gegebenenfalls weitere antimikrobiell wirksame Stoffe.

Die zum Schutz von technischen Materialien verwendeten mikrobiziden Mittel oder formulierten Konzentrate enthalten die Wirkstoffe p-Chlor-m-kresol (CMK) und/oder dessen Natrium- oder Kaliumsalz und 2-Methyl-2H-isothiazol-3-on (MIT), gerechnet als Summe beider Wirkstoffe, in einer Konzentration von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-%.

Die Anwendungskonzentrationen der erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoffkombinationen richten sich nach der Art und dem Vorkommen der zu bekämpfenden Mikroorganismen, der mikrobiellen Ausgangsbelastung, der zu erwartenden Lagerzeit der zu schützenden Produkte sowie nach der Zusammensetzung der mikrobiologisch anfälligen Endprodukte. Die optimale Einsatzmenge kann durch Vorversuche und Testreihen im Labormaßstab sowie durch ergänzende Betriebsversuche



ermittelt werden. Im Allgemeinen liegen die Anwendungskonzentrationen im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1,0 Gew.-% der erfindungsgemäßen Mischung, bezogen auf das zu schützende Material.

- 5 In den nachfolgenden Beispielen wird die überraschende Wirkungsverstärkung der erfindungsgemäßen Mischungen dokumentiert:

### Beispiele

5 Gegen bestimmte, insbesondere praxisrelevante Keime wie z.B. *Pseudomonas fluorescens* (Beispiel 1), zeichnen sich die erfindungsgemäßen Mischungen durch synergistische Effekte aus, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist besser als dies aus der Wirksamkeit der Einzelkomponenten abzuleiten wäre.

10 Der gefundene Synergismus der erfindungsgemäßen Mischungen lässt sich über folgenden mathematischen Ansatz ermitteln (vgl. F.C. Kull, P.C. Elisman, H.D. Sylwestrowicz and P.K. Mayer, Appl. Microbiol. 9, 538 (1961):

$$\text{synergistischer Index (SI)} = \frac{Q_a}{Q_A} + \frac{Q_b}{Q_B}$$

15

mit

20.  $Q_a =$  Menge Komponente A in der Wirkstoffmischung, die den gewünschten Effekt, d.h. kein mikrobielles Wachstum, erzielt,

$Q_A =$  Menge Komponente A, die allein eingesetzt, das Wachstum der Mikroorganismen unterdrückt,

25  $Q_b =$  Menge Komponente B in der Wirkstoffmischung, die das Wachstum der Mikroorganismen unterdrückt,

und

$Q_b =$  Menge Komponente B, die allein eingesetzt, das Wachstum der Mikroorganismen unterdrückt.

30 Ein gemäß obiger Formel resultierender synergistischer Index von  $SI < 1$  zeigt für die Wirkstoffmischung einen synergistischen Effekt an.

Beispielhaft, ohne zu limitieren, wird anhand der nachfolgenden Berechnungen die synergistische Wirkungsverstärkung erläutert.

### Beispiel 1

#### Synergismus p-Chlor-m-kresol (CMK) / 2-Methyl-2H-isothiazol-3-on (MIT)

Mit dem Testkeim *Pseudomonas fluorescens* wurden die minimalen Hemmkonzentration der in Tabelle 1 aufgeführten Wirkstoffkombinationen untersucht

**Tabelle 1**

<b><i>Pseudomonas fluorescens</i></b>		
Menge der reinen Wirkstoffe, die das Wachstum unterdrücken (in ppm)		SI
A = CMK	150 ( $Q_A$ )	
B = MIT	5 ( $Q_B$ )	
$Q_a, Q_b$ = Mengenanteile in den Wirkstoffmischungen, die das Wachstum unterdrücken ( in ppm)		
CMK / MIT (9:1)	$(Q_a) = 31,5 / (Q_b) = 3,5$	0,91
CMK / MIT (8:2)	$(Q_a) = 16 / (Q_b) = 4$	0,90
CMK / MIT (7:3)	$(Q_a) = 7 / (Q_b) = 3$	0,64
CMK / MIT (6:4)	$(Q_a) = 6 / (Q_b) = 4$	0,84
CMK / MIT (5:5)	$(Q_a) = 2,5 / (Q_b) = 2,5$	0,51
CMK / MIT (4:6)	$(Q_a) = 2 / (Q_b) = 3$	0,61
CMK / MIT (3:7)	$(Q_a) = 1,5 / (Q_b) = 3,5$	0,71
CMK / MIT (2:8)	$(Q_a) = 1 / (Q_b) = 4$	0,80
CMK / MIT (1:9)	$(Q_a) = 0,5 / (Q_b) = 4,5$	0,90

(In Klammern = Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in der Mischung)

Die erfindungsgemäßen Kombinationen weisen in bestimmten Konzentrationsverhältnissen eine ausgeprägte synergistische Wirkung auf.

**Beispiel 2****Konservierung einer Kühlschmierstoffemulsion**

5      Untersucht wurde die konservierende Wirkung von erfindungsgemäßen CMK/MIT-Gemischen in einer Kühlschmierstoffemulsion (5 % Mineralöl/Emulgatorkonzentrat / 95 % Wasser). Hierzu wurden Biozid-freie und konservierte Proben einer Kühlschmierstoff-emulsion im wöchentlichen Rhythmus wiederholt einer mikrobiologischen Belastung mit folgenden Mikroorganismen ausgesetzt:

10      Bakterien:      *Pseudomonas aeruginosa*  
                         *Pseudomonas fluorescens*  
                         *Pseudomonas oleovorans*  
                         *Pseudomonas rubescens*  
                         *Pseudomonas stutzeri*  
15                      *Alcaligenes faecalis*  
                         *Citrobacter freundii*  
                         *Corynebacterium sp*

20      Hefen:              *Rhodotorula rubra*

Schimmelpilze: *Acremonium strictum*  
                         *Fusarium solani*  
                         *Geotrichum candidum*

25      Die Zugabe der Bakterien erfolgte jeweils getrennt von den Hefen/Schimmelpilzen. Die maximale Versuchsdauer betrug 10 Wochen (= 10 Kontaminationen), sofern bei der wöchentlichen Keimzahlbestimmung folgende Grenzwerte nicht überschritten wurden:

30      Bakterien <  $10^6$  KBE/g  
            Hefen/ Schimmelpilze <  $10^{3-4}$  KBE/g

**Ergebnisse:**

- 5 a) Versuch mit CMK als Einzelkomponente  
Einsatzkonzentration = 0,15 % CMK, bezogen auf Kühlschmierstoffemulsion
- Anzahl der befallsfreien Wochen:
- 10 Bakterien = 3 Wochen  
Schimmelpilze = 10 Wochen  
Hefen = 10 Wochen
- 15 b) Versuch mit MIT als Einzelkomponente Einsatzkonzentration 0,01 % MIT,  
bezogen auf Kühlschmierstoffemulsion
- Anzahl der befallsfreien Wochen:
- 20 Bakterien = 8 Wochen  
Schimmelpilze = 5 Wochen  
Hefen = 8 Wochen
- c) Versuch mit erfindungsgemäßer CMK / MIT -Mischung, so dass in der  
Kuschmierstoffemulsion folgende Wirkstoffmengen resultieren:
- 25 CMK = 0,1 % und 0,01 % MIT Anzahl der befallsfreien Wochen:
- Bakterien = 10 Wochen  
Schimmelpilze = 10 Wochen  
Hefen = 10 Wochen

Durch Zugabe eines erfindungsgemäßen Gemischs von CMK/MIT wird trotz herabgesetzter (CMK) bzw. gleichbleibender Konzentration (MIT) eine gegenüber den Einzelwirkstoffen deutlich verbesserte Gesamtwirkung erzielt, d.h. es wird gegen alle zur Prüfung eingesetzten Mikroorganismenarten die volle Wirksamkeit über einen Prüfzeitraum von 10 Wochen aufrechterhalten.

**Patentansprüche**

1. Mischung biozider Wirkstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass sie p-Chlor-m-kresol (CMK) und/oder dessen Natrium- oder Kaliumsalz und 2-Methyl-2H-isothiazol-3-on (MIT) enthält.
2. Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von p-Chlor-m-kresol (CMK) und/oder dessen Natrium- oder Kaliumsalz zu 2-Methyl-2H-isothiazol-3-on (MIT) 100:1 bis 1:100, bevorzugt 50:1 bis 1:50, besonders bevorzugt 10:1 bis 1:10 beträgt.
3. Mikrobizides Mittel enthaltend eine Wirkstoffmischung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 und 2 und mindestens ein Hilfsmittel aus der Reihe der Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische, Streckmittel, oberflächenaktiven Verbindungen und gegebenenfalls weitere antimikrobielle wirksame Verbindungen.
4. Verwendung einer Mischung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 und 2 zum Schutz von technischen Materialien vor Befall und/oder Zerstörung durch Mikroorganismen.
5. Verwendung gemäß Ansprüche 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den technischen Materialien um wasserhaltige technische Produkte und wasserhaltige funktionelle Flüssigkeiten handelt.
6. Verfahren zur Herstellung einer Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Einzelkomponenten, gegebenenfalls unter Zugabe von Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen, Streckmitteln, oberflächenaktiven Mitteln und weiteren antimikrobiell wirksamen Verbindungen, miteinander vermischt.

7. Verfahren zum Schutz von technischen Materialien vor Befall und/oder Zerstörung durch Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man die technischen Materialien mit einer Mischung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 und 2 versetzt oder behandelt.
8. Verfahren zum Schutz von technischen Materialien vor Befall und/oder Zerstörung durch Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man die technischen Materialien mit den Einzelwirkstoffen der Mischung gemäß Anspruch 1, gegebenenfalls unter Zugabe von Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen, Streckmitteln, oberflächenaktiven Mitteln und weiteren antimikrobiell wirksamen Verbindungen, versetzt oder behandelt.
9. Technisches Material enthaltend eine Wirkstoffmischung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 und 2.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/003911

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 A01N43/80  
/(A01N43/80,31:08)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, BIOSIS, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 03, 5 May 2003 (2003-05-05) & JP 2002 338412 A (TOKYO FINE CHEM KK), 27 November 2002 (2002-11-27) abstract; table 1	1-9
X	WO 02/23985 A (KUGLER MARTIN ; BAYER AG (DE); REHBEIN HARTMUT (DE); ROTHER HEINZ JOAC) 28 March 2002 (2002-03-28) the whole document	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 June 2004

Date of mailing of the international search report

22/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertrand, F

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP2004/003911

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2002338412	A	27-11-2002	NONE	
WO 0223985	A	28-03-2002	DE 10046265 A1	28-03-2002
			AU 1816102 A	02-04-2002
			BR 0113924 A	29-07-2003
			CA 2422582 A1	14-03-2003
			CN 1460001 T	03-12-2003
			WO 0223985 A2	28-03-2002
			EP 1328155 A2	23-07-2003
			JP 2004509137 T	25-03-2004
			US 2002066879 A1	06-06-2002

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/003911

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A01N43/80  
//(A01N43/80,31:08)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, BIOSIS, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2003, Nr. 03, 5. Mai 2003 (2003-05-05) & JP 2002 338412 A (TOKYO FINE CHEM KK), 27. November 2002 (2002-11-27) Zusammenfassung; Tabelle 1	1-9
X	WO 02/23985 A (KUGLER MARTIN ; BAYER AG (DE); REHBEIN HARTMUT (DE); ROTHER HEINZ JOAC) 28. März 2002 (2002-03-28) das ganze Dokument	1-9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

### \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Juni 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/06/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bertrand, F

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003911

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2002338412 A	27-11-2002	KEINE	
WO 0223985 A	28-03-2002	DE 10046265 A1	28-03-2002
		AU 1816102 A	02-04-2002
		BR 0113924 A	29-07-2003
		CA 2422582 A1	14-03-2003
		CN 1460001 T	03-12-2003
		WO 0223985 A2	28-03-2002
		EP 1328155 A2	23-07-2003
		JP 2004509137 T	25-03-2004
		US 2002066879 A1	06-06-2002